

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029847

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

C23C 8/16

(21)Application number : 09-185305

(71)Applicant : CITIZEN WATCH CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1997

(72)Inventor : SATO MASAHIRO  
SHIBUYA YOSHITSUGU  
SATOU JIYUNJI

## (54) TITANIUM HARDENED MEMBER AND HARDENING TREATMENT THEREFOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a titanium hardened member free from deterioration in the quality of the appearance even after hardening treatment, capable of noncoloring and swiftly forming a hardened layer by allowing the hardened layer to contain oxygen in a specified ratio in a specified depth from the surface.

SOLUTION: The hardened layer contains 0.5 to 5 wt.% oxygen in a depth of 10  $\mu$ m from the surface of a titanium member. The hardening treatment of the titanium member is executed as follows. The titanium member is heated in an inert gas atmosphere such as argon, helium or the like. In this way, the relaxation of a working strain layer generated on the surface of the titanium member at the time of polishing is executed. Then, its heated to a treating temp. of 700 to 800° C in a gaseous mixture atmosphere of an inert gas and vapor (primary hardening treatment). Then, it is heated to a treating temp. of 700 to 800° C in an inert gas atmosphere (secondary hardening treatment). In this way, oxygen in the device and the hydrogen component diffused into the inside of titanium are removed. After that, it is cooled in an inert gas atmosphere.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29847

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 2 3 C 8/16

識別記号

F I  
C 2 3 C 8/16

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-185305

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月10日

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 佐藤 雅浩

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 渋谷 義雄

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 惇司

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

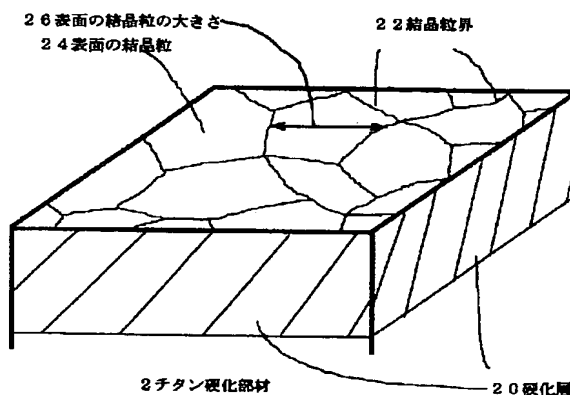
チズン時計株式会社技術研究所内

(54) 【発明の名称】 チタン硬化部材及びその硬化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明のチタン硬化部材は、硬化処理後も外觀品質が劣化せず、迅速に硬化層を形成することを可能とする。

【解決手段】 チタン部材の表面から任意の深さの硬化層を有するチタン硬化部材であって、前記硬化層には表面から深さ10 $\mu$ mに0.5～5重量パーセントの酸素を含有していることを特徴としたチタン硬化部材及び上記記載のチタン硬化部材であって、表面粗さR<sub>max</sub>が1000nm以下の表面であることを特徴とするチタン装飾部材。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン部材の表面から任意の深さの硬化層を有するチタン硬化部材であって、前記硬化層は酸素を固溶状態で含有していることを特徴としたチタン硬化部材。

【請求項2】 チタン部材の表面から任意の深さの硬化層を有するチタン硬化部材であって、前記硬化層は表面から深さ10 $\mu$ mに0.5～5重量パーセントの酸素を含有していることを特徴としたチタン硬化部材。

【請求項3】 チタン部材の表面から任意の深さの硬化層を有するチタン硬化部材であって、前記硬化層は表面から深さ10 $\mu$ mに0.5～5重量パーセントの酸素を含有し、かつ表面粗さRmaxが1000nm以下の表面であることを特徴とするチタン硬化部材。

【請求項4】 チタン部材をアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中で加熱する昇温加熱工程と、前記不活性ガスと水蒸気の混合ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第一硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第二硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で冷却する冷却工程とからなるチタン硬化部材の硬化処理方法。

【請求項5】 チタン部材をアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で加熱する昇温加熱工程と、前記不活性ガスと酸素の混合ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第一硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第二硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で冷却する冷却工程とからなるチタン硬化部材の硬化処理方法。

【請求項6】 チタン部材をアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で加熱する昇温加熱工程と、前記不活性ガスと酸素と水素の混合ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第一硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第二硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で冷却する冷却工程とからなるチタン硬化部材の硬化処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、表面から任意の深さが硬化処理されたチタン硬化部材に関するものであり、特に時計ケース、バンド、ベゼルといった時計外装用の装飾部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、チタン及びチタン合金は軽い、錆びない、メタルアレルギーを起こさないといった特徴を利用して、様々な分野に用いられている。中でも上記の特徴は時計材料としても非常に有効であることから、従来から応用展開が図られてきた。その一方で材質固有の問題から、チタン及びチタン合金は表面が傷つきやすいという欠点を有している。特に美観を伴うような面であ

る鏡面等を考えた場合、表面に付いた傷が目立ちやすいという問題点から、従来はサンドブラスト処理等を行い、傷を目立ちにくくしていた。そのため、一般の人々にはチタン、チタン合金を用いた装飾部材は、表面が暗い、という印象を与えていた。

【0003】 傷が付きやすいという現象は、部材が持つ表面硬度の低さに由来するものであり、チタンに対する各種の硬化処理がこれまで行われてきた。チタンの表面硬化処理には、大きく分けてチタン部材表面に硬質膜を被覆する方法と、チタン部材自体を硬化する方法の2種類がある。チタン部材表面に硬質膜を被覆する方法としては電気メッキに代表されるウェットプロセスと真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、プラズマCVD等に代表されるドライプロセスが公知であるが、いずれも部材との密着性に難があり膜剥離問題に対しては完全に解決するまでには至っていない。一方、金属部材自体を硬化する方法としては、ガス酸化、イオン注入、イオン窒化、ガス窒化、ガス浸炭、ガス軟窒化などが知られているが、処理時間が長く生産性に問題があり、また処理温度が高いために、結晶粒が粗大化し、表面荒れを生じ、外観品質が劣るという問題があり、使用範囲が限定されていた。

【0004】 上述の方法の中で、チタン部材自体を硬化する方法は、部材内部の拡散元素が表面から傾斜的な濃度を有するという点から膜剥離問題を生じることがない。よって、チタン部材の表面硬化処理方法として有用であると考えられているが、表面荒れに起因する外観品質の劣化の問題がある。イオン窒化技術の中で、表面荒れを小さくするために、イオンスパッタ効果を減少させるということは行われてきているが、根本的に部材自体に酸素が入ることによって生じる表面荒れ及び酸化物形成による変色問題を解決することはできなかった。よって、ガス酸化といったチタン部材自体を硬化する方法において、従来の技術の中では、表面荒れの低減化及び無着色化を同時に改善することを目的とした酸化構造及び酸化処理方法に関しては考えられていなかった。

【0005】 外観品質の劣化の問題は、結晶粒界部での隆起及び化合物形成による表面荒れが原因として考えられる。ガス酸化処理時に発生する結晶粒界部での隆起は、結晶粒界部での化合物形成または酸素の固溶拡散による格子歪みから発生する結晶粒界部での応力集中といった現象から生じると考えられる。結晶粒界部での隆起を肉眼で観察した場合、表面が荒れているように感じられた。特に従来のチタンのガス酸化処理は、表面に厚い酸化層であるスケールを形成してしまう。このスケールを形成した場合、表面荒れ及び変色といった問題を発生し、研磨等によりスケールを除去しても鏡面が得られなかった。この結果、時計、眼鏡、宝飾などに代表される装飾部材の美観を伴うような表面に対し、表面荒れを生じさせず、更には表面酸化等の化合物による表面の変色

といった問題を発生することなく硬化処理をするようなことはできなかった。結晶粒界面での隆起が高くなるほど、最大高さ $R_{max}$ 、平均表面粗さ $R_a$ は大きくなり、外観品質は劣化する。

【0006】表面荒れを起こさずに硬化層を付与するチタン硬化部材に関して詳細に検討した結果、この隆起の高さが、チタン内部の酸素濃度及び結晶粒の大きさに起因している、隆起の高さはチタン硬化部材の内部の酸素濃度が大きくなるほど、結晶粒の大きさが大きくなるほど高くなることが分かった。また、表面の変色もチタン硬化部材表面の酸素濃度に起因しており、酸素濃度が高くなり、着色化合物を形成すると変色問題が発生することが解かった。

【0007】また、従来のガス窒化、酸化方法では、変態点近くの温度（800℃～870℃）で長時間加熱するために、結晶粒が粗大化するという現象が発生し、上述のように結晶粒界面での隆起等が更に大きくなっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ガス窒化、酸化等のチタン部材自体を硬化する手法では、上述したような硬化後の表面荒れ、変色の問題、更には処理時間の短縮化を解決することができなかった。

【0009】本発明の目的は、上記課題を解決して、硬化処理後も外観品質の劣化がなく、表面荒れが小さくなり、無着色化を可能とし、更には迅速に硬化層を形成するチタン硬化部材及びその硬化処理方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のチタン硬化部材及びその硬化処理方法は、下記記載の構造及び方法を採用する。

【0011】本発明は、チタン部材の表面から任意の深さの硬化層を有するチタン硬化部材であって、前記硬化層は表面から深さ10 $\mu$ mに0.5～5重量パーセントの酸素を含有していることを特徴としたチタン硬化部材とすることにより、耐傷性に強い表面層を形成するのに必要とされる表面硬度が付与され、更には外観品質の劣化がない、すなわち表面荒れが小さくすることを可能とする。

【0012】チタン部材をアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で加熱する昇温加熱工程と、前記不活性ガスと水蒸気の混合ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第一硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第二硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で冷却する冷却工程とからなるチタン硬化部材の硬化処理方法とすることで酸化物形成による変色のない硬化層を迅速に得ることを可能とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下図面を用いて、本発明のチタン装飾部材の実施例及び製造方法について説明する。図1は本発明の実施形態における硬化処理により硬化層を形成したチタン硬化部材を立体的に拡大した図であり、図2は本発明のチタン硬化部材の表面を硬化する硬化処理装置を示す概念図である。図3は本発明の実施形態におけるチタン部材に対して硬化層を形成するための処理工程を示す模式図である。

【0014】図1は本発明のチタン硬化部材を立体的に拡大した図であり、光学顕微鏡を用いて高倍率で観察したときに確認できる表面組織である。ここまで記載した結晶粒の大きさは図1中の表面の結晶粒の大きさ26を表し、結晶粒界とは図1中の結晶粒界22であり、結晶粒間の境界を示している。

【0015】図2は本発明の硬化処理をするための硬化処理装置であり、ガス導入口8及び試料取り出し口18を備えた処理槽6中に、加熱電源14より供給される加熱手段12によって、試料台4上に配置されたチタン部材2の表面を加熱できるようにした装置を用いた。また真空排気装置16及びガス排気口10を設けて、処理槽6内の真空排気を可能として、減圧下の雰囲気中で硬化処理できる様な構成とした。

【0016】図3は処理工程を概念的に示した硬化処理方法であるが、チタン部材を700℃まで昇温するときに、チタンに不活性な雰囲気とする昇温工程30は、研磨加工時にチタン部材表面に発生する加工歪み層の緩和を目的として行なうものである。加工ひずみ層は研磨加工時の応力が格子歪みとなって残っている状態で結晶的にはアモルファス相に近い状態である。研磨加工後のチタン部材に対してそのまま酸化性ガスを導入して硬化処理を施すと、加工歪み層は酸素との反応性が大きいために、表面に着色物質である酸化物が形成される。これらの着色物質が形成されると外観品質が低下するため装飾部材として好ましい状態ではない。従って本発明における第一硬化処理工程に入る前の昇温工程は、不活性雰囲気にすることにより加工歪み層を緩和する。

【0017】第一硬化処理工程32は昇温工程30の後、不活性ガスに微量の酸素成分を添加した混合ガスを処理装置内に導入して、処理圧力を0.001～10Torrの範囲内に調整した混合ガス雰囲気中で処理することを特徴としている。

【0018】第二硬化処理工程は、処理装置内に導入した酸素成分のガスを装置内から完全に排除するための工程を示している。すなわち、この後の冷却工程36時に第一硬化処理工程時の酸素成分のガスが残存していると雰囲気温度が低いチタン部材内部への拡散が遅く、チタン部材表面に酸化物を形成してしまう。これらの化合物は上記と同様、表面荒れ及び外観品質の低下の問題を引き起こし、チタン装飾部材として好ましい状態ではない。また、この工程は不活性ガスと水蒸気及び不活性

ガスと酸素と水素の混合ガス雰囲気中で硬化処理したときにチタン内部に拡散した水素成分を除去するための脱水素の効果をも含んでいる。

【0019】冷却工程36は、速やかにチタン部材を常温まで冷却させ処理装置内部から取り出すため工程である。冷却工程でも、硬化処理工程と同一のガス雰囲気とすると、冷却しながら酸素成分のガスを供給しているため、チタン部材の表面から酸素の拡散が遅くなった状態で、表面に着色物である酸化物を形成する。これら着色物質の形成を防止するために冷却工程の雰囲気もチタン部材に対して不活性な雰囲気とする必要がある。

【0020】

【実施例】

(実施例1) 本発明の第一の実施例について図3を用いて説明を行う。チタン部材として、形状が25mm×25mmのJIS二種の純チタンを用いた。処理面は研磨が施してあり、表面粗さは、最大高さRmax値で50nm以下であった。未処理の結晶粒の大きさは10~30μmの多結晶体の組織である。

【0021】まず、真空排気工程28では、処理槽6内を真空排気装置16により排気し、1×10<sup>-5</sup>torr以下の真空雰囲気とした。ガス導入口8よりアルゴン、ヘリウムといった不活性ガスを一定量導入し、導入ガス量と排気量を調節して処理槽6内を0.1torrの圧力の不活性ガス雰囲気とした。そして昇温加熱工程30で示した様に、チタン部材2を加熱手段12により加熱し、硬化処理温度を650℃、700℃、800℃、850℃と変えて昇温した。第一硬化処理工程32においては、ガス導入口8から純アルゴン及び純アルゴンガスに微量の水蒸気を含むさせた混合ガスを導入し、導入ガス量と排気量を調節して約0.1torrの純アルゴンと微量の水蒸気の雰囲気とした。ここでは、すべての温度について純アルゴンに対する水蒸気の割合は約8000ppmとした。そして、硬化処理温度を一定に保ったまま、約2.5時間保持した。その後、処理槽内を再び減圧下の不活性ガス雰囲気として、約0.5時間保持し第二硬化処理工程を行った。そして、不活性雰囲気としたまま冷却し、約100℃以下の温度に到達したら、処理を完了して試料を取り出した。

【0022】(実施例2) 本発明の第二の実施例を図3を用いて説明する。チタン部材として、実施例1と同様、形状が25mm×25mmのJIS二種の純チタンを用いた。処理面は研磨が施してあり、表面粗さは、最大高さRmax値で50nm以下であった。未処理の結晶粒の大きさは10~30μmの多結晶体の組織である。

【0023】まず、真空排気工程28では、処理槽6内を真空排気装置16により排気し、1×10<sup>-5</sup>torr以下の真空雰囲気とした。ガス導入口8よりアルゴン、ヘリウムといった不活性ガスを一定量導入し、導入

ガス量と排気量を調節して処理槽6内を0.1torrの圧力の不活性ガス雰囲気とした。そして昇温加熱工程30で示した様に、チタン部材2を加熱手段12により加熱し、硬化処理温度650℃、700℃、800℃、850℃と変えて昇温した。第一硬化処理工程32においては、ガス導入口8から純アルゴン及び純アルゴンに微量の酸素を含むさせた混合ガスを導入し、導入ガス量と排気量を調節して約0.1torrの純アルゴンと微量の酸素の雰囲気とした。ここではすべての温度に対して純アルゴンに対する酸素の割合は約4000ppmとした。そして、硬化処理温度を一定に保ったまま、約2.5時間保持した。その後、処理槽内を再び減圧下の不活性ガス雰囲気として、約0.5時間保持し第二硬化処理工程を行った。そして、不活性雰囲気としたまま冷却し、約100℃以下の温度に到達したら、処理を完了して試料を取り出した。

【0024】(実施例3) 本発明の第三の実施例を図3を用いて説明する。チタン部材として、実施例1及び2と同様、形状が25mm×25mmのJIS二種の純チタンを用いた。処理面は研磨が施してあり、表面粗さは、最大高さRmax値で50nm以下であった。未処理の結晶粒の大きさは10~30μmの多結晶体の組織である。

【0025】まず、真空排気工程28では、処理槽6内を真空排気装置16により排気し、1×10<sup>-5</sup>torr以下の真空雰囲気とした。ガス導入口8よりアルゴン、ヘリウムといった不活性ガスを一定量導入し、導入ガス量と排気量を調節して処理槽6内を0.1torrの圧力の不活性ガス雰囲気とした。そして昇温加熱工程30で示した様に、チタン部材2を加熱手段12により加熱し、硬化処理温度650℃、700℃、800℃、850℃と変えて昇温した。第一の硬化処理工程32においては、ガス導入口8から純アルゴン及び純アルゴンに微量の酸素と水素を含むさせた混合ガスを導入し、導入ガス量と排気量を調節して約0.1torrの純アルゴンと微量の酸素と水素の雰囲気とした。純アルゴンに対する酸素の割合は約8000ppmとし、水素の割合は約1000ppmとした。そして、硬化処理温度を一定に保ったまま、約2.5時間保持した。その後、処理槽内を再び減圧下の不活性ガス雰囲気として、約0.5時間保持し第二硬化処理工程を行った。そして、不活性ガス雰囲気としたまま冷却し、約100℃以下の温度に到達したら、処理を完了して試料を取り出した。

【0026】(実施例4) 本発明の第四の実施例を図3を用いて説明する。チタン部材として、JIS二種相当の純チタン材の腕時計ケースを用いた。処理面はヘアライン目付け研磨加工が施してあり、表面粗さは、最大高さRmax値で10μm以下であった。未処理の結晶粒の大きさは10μm~40μm程度の組織である。

【0027】まず、真空排気工程28では、処理槽6内

を真空排気装置16により排気し、 $1 \times 10^{-5}$  torr以下の真空雰囲気とした。ガス導入口8よりアルゴン、ヘリウムといった不活性ガスを一定量導入し、導入ガス量と排気量を調節して処理槽6内を0.1 torrの圧力の不活性ガス雰囲気とした。そして昇温加熱工程30で示した様に、チタン部材2を加熱手段12により加熱し、硬化処理温度700℃で昇温した。第一の硬化処理工程32においては、ガス導入口8から純アルゴン及び純アルゴンに微量の水蒸気を含む混合ガスを導入し、導入ガス量と排気量を調節して約0.1 torrの純アルゴンと微量の水蒸気の雰囲気とした。純アルゴンに対する水蒸気の割合は約8000ppmとした。そして、硬化処理温度を一定に保ったまま、約2.5時間保持した。その後、処理槽内を再び減圧下の不活性ガス雰囲気として、約0.5時間保持し第二硬化処理工程を行った。そして、不活性ガス雰囲気としたまま冷却し、約100℃以下の温度に到達したら、処理を完了して試料を取り出した。

【0028】(実施例5)本発明の第五の実施例について図3を用いて説明する。チタン部材として、形状が25mm×25mmのJIS三種相当の結晶粒の細かい高強度純チタンの腕時計バンドを用いた。処理面は研磨が施してあり、表面粗さは、最大高さRmax値で50nm以下であった。未処理の結晶粒の大きさは5μm以下の微細組織である。

【0029】まず、真空排気工程28では、処理槽6内を真空排気装置16により排気し、 $1 \times 10^{-5}$  torr以下の真空雰囲気とした。ガス導入口8よりアルゴン、ヘリウムといった不活性ガスを一定量導入し、導入ガス量と排気量を調節して処理槽6内を0.1 torrの圧力の不活性ガス雰囲気とした。そして昇温加熱工程30で示した様に、チタン部材2を加熱手段12により加熱し、硬化処理温度700℃で昇温した。第一の硬化処理工程32においては、ガス導入口8から純アルゴン及び純アルゴンに微量の酸素と水素を含む混合ガスを導入し、導入ガス量と排気量を調節して約0.1 torrの純アルゴンと微量の酸素と水素の雰囲気とした。純アルゴンに対する酸素の割合は約8000ppmとし、水素の割合を約1000ppmとした。そして、硬化処理温度を一定に保ったまま、約2.5時間保持した。その後、処理槽内を再び減圧下の不活性ガス雰囲気として、約0.5時間保持し第二硬化処理工程を行った。そして、不活性ガス雰囲気としたまま冷却し、約100℃以下の温度に到達したら、処理を完了して試料を取り出した。

【0030】(実施例6)次に第一硬化処理工程に用いたガスを昇温加熱工程から冷却工程まで常に導入した本発明に対する比較例について図3を用いて説明する。チタン部材として、形状が25mm×25mmのJIS二種の純チタンを用いた。処理面は研磨が施してあり、表

面粗さは、最大高さRmax値で50nm以下であった。未処理の結晶粒の大きさは10~30μmの多結晶体の組織である。

【0031】まず、真空排気工程28で、処理槽6内を真空排気装置16により排気し、 $1 \times 10^{-5}$  torr以下の真空雰囲気とした。ガス導入口8から純アルゴン及び純アルゴンガスに微量の水蒸気を含む混合ガスを導入し、導入ガス量と排気量を調節して約0.1 torrの純アルゴンと微量の水蒸気の雰囲気とした。ここでは、純アルゴンに対する水蒸気の割合は約8000ppmとした。そして昇温加熱工程30で示した様に、チタン部材2を加熱手段12により加熱し、硬化処理温度を700℃として昇温した。そして、硬化処理温度を2.5時間保った後、冷却工程に移行し、約100℃以下の温度に到達したら、処理を完了して試料を取り出した。

【0032】表面荒れを起こさずに硬化層を付与するチタン硬化部材に関して詳細に検討した結果、外観品質の劣化の問題は、結晶粒界部での隆起による表面荒れ及び化合物形成による表面荒れが原因となっていることが明らかとなった。この結晶粒界部での隆起は、結晶粒界部での化合物形成または酸素等の固溶拡散による格子歪みから発生する結晶粒界部での応力集中といった現象から生じると考えられた。結晶粒界部での隆起を肉眼で観察した場合、表面が荒れているように感じられ、特に、鏡面の装飾部材には適用できないという問題があった。この隆起の高さが高くなるほど、最大高さRmax、平均表面粗さRaは大きくなり、外観品質は劣化する。表面荒れを起こさずに硬化層を付与するチタン硬化部材に関して詳細に検討した結果、この隆起の高さが、チタン硬化部材の酸素濃度及び結晶粒の大きさに起因していて、隆起の高さはチタン硬化部材の内部の酸素濃度が大きくなるほど、結晶粒の大きさが大きくなるほど高くなることが分かった。また、表面の変色もチタン硬化部材表面の酸素濃度に起因しており、酸素濃度が高くなり、着色化合物を形成すると変色問題が発生することが分かった。

【0033】更に硬化処理後に、結晶粒界部及び粒内部で、酸化チタンTiO<sub>2</sub>といった化合物の形成が進行すると、これを肉眼で観察した場合、表面が荒れているように感じられ、外観品質が劣化する。研磨等の後工程で、これらのスケール層を取り除いても鏡面が得られなかったという問題点もあり、特に鏡面の装飾部材には適用できないということが分かった。

【0034】そこで上記実施の硬化部材の評価方法として、耐傷性試験(砂落とし試験)、硬度、結晶粒の大きさ、表面粗さを採用した。耐傷性試験は、砂落とし試験後の光学顕微鏡による400倍の表面観察結果から表面傷の発生度合いが50%以下のものに関して合格とした。硬度はビッカース硬さ試験機により、硬化処理表面

から10 $\mu$ m以内の深さのピッカース硬度がHv500以上あるものに関して合格とした。表面粗さに関しては、500 $\mu$ mの範囲の表面形状解析を行い、鏡面に関しては最大高さRmaxで1000nm以下であるものに関して、ヘアライン目付け面に関しては処理前後の最大高さの変化率が5%以内であるものに関して合格とした。測色試験に関しては、測色計により分光反射率を測定し、400nm～500nmの光の波長領域で、光\*

の吸収による反射率の低下が確認されず、更にはL\*a\*b\*表色系でa\*及びb\*が共に負の値を示したものに関して無着色で合格とした。総合評価結果は、耐傷性試験、硬度、表面粗さ、測色試験が合格であるものに関して合格とした。

【0035】

【表1】

番号	材質	処理温度(℃)	第一硬化処理工程の使用ガス種	アルゴンArに対するH <sub>2</sub> O導入濃度	ガス導入時間(hr)	耐傷性試験	硬度	表面粗さ	着色化合物	測色試験	総合評価
a	純Ti二種	未処理	—	—	—	×	×	○	無	○	×
b	純Ti二種	650	Ar+H <sub>2</sub> O	8000(ppm)	2.5	×	×	○	無	○	×
c	純Ti二種	700	Ar+H <sub>2</sub> O	8000(ppm)	2.5	○	○	○	無	○	○
d	純Ti二種	800	Ar+H <sub>2</sub> O	8000(ppm)	2.5	○	○	○	無	○	○
e	純Ti二種	850	Ar+H <sub>2</sub> O	8000(ppm)	2.5	○	○	×	有	×	×
f	純Ti二種	従来	O <sub>2</sub>	100(%)	24	○	○	×	有	×	×
g	純Ti二種	700	Ar+H <sub>2</sub> O	300(ppm)	2.5	×	×	○	有	○	×
h	純Ti二種	700	Ar+H <sub>2</sub> O	3(%)	2.5	○	○	×	有	×	×

【0036】表1は、本発明の第一の実施例に相当して、JIS二種純チタンを用いて、硬化処理する前、処理温度650℃～850℃まで変化させて本発明の純アルゴンと水蒸気を用いた硬化処理を行った後及びガス酸化処理による従来技術により硬化処理を行った後の耐傷性試験、表面硬度、表面粗さ、測色試験について示した表である。

【0037】表1のaとfより、従来技術のガス酸化処理は、表面にスケールを発生して、表面荒れは、最大高さRmaxで未処理のJIS二種純チタンが50nm以下であるのに対して、1800nmと大きくなっており、表面が荒れている。一方、表1のaとc、dより、本発明の実施による表面粗さは、最大高さで1000nm以下と従来技術より低くなっていることが分かる。また、従来技術では化合物を形成して、着色と表面荒れを※

※起こすのに対して、本発明では800℃まで化合物を形成せず、表面荒れと着色が良好であった。一方gとhから、水蒸気の導入濃度が300ppmでは表面硬度の上昇が認められず、3%では濃度が高くて、表面に化合物を形成して表面荒れと着色問題を発生した。

【0038】表2及び表3は、本発明の第二及び第三の実施例に相当して、JIS二種純チタンを用いて、硬化処理する前、処理温度650℃～850℃まで変化させて本発明のアルゴンと酸素及びアルゴンと酸素と水素を用いた硬化処理を行った後及び従来技術による硬化処理を行った後の耐傷性試験、表面硬度、表面粗さ、測色試験について示した表である。

【0039】

【表2】

番号	材質	処理温度(℃)	第一硬化処理工程の使用ガス種	アルゴンArに対するO <sub>2</sub> 導入濃度	ガス導入時間(hr)	耐傷性試験	表面硬度	表面粗さ	化合物形成	測色試験	総合評価
i	純Ti二種	未処理	—	—	—	×	×	○	無	○	×
j	純Ti二種	650	Ar+O <sub>2</sub>	4000(ppm)	2.5	×	×	○	無	○	×
k	純Ti二種	700	Ar+O <sub>2</sub>	4000(ppm)	2.5	○	○	○	無	○	○
l	純Ti二種	800	Ar+O <sub>2</sub>	4000(ppm)	2.5	○	○	○	無	○	○
m	純Ti二種	850	Ar+O <sub>2</sub>	4000(ppm)	2.5	○	○	×	有	×	×
n	純Ti二種	従来	O <sub>2</sub>	100(%)	24	○	○	×	有	×	×
o	純Ti二種	700	Ar+O <sub>2</sub>	300(ppm)	2.5	×	×	○	有	○	×
p	純Ti二種	700	Ar+O <sub>2</sub>	1.5(%)	2.5	○	○	×	有	×	×

【表3】

番号	処理温度(℃)	第一硬化処理工程の使用ガス種	アルゴンArに対するO <sub>2</sub> 導入濃度	アルゴンArに対するH <sub>2</sub> 導入濃度	ガス導入時間(hr)	耐傷性試験	表面硬度	表面粗さ	化合物形成	測色試験	総合評価
q	未処理	—	—	—	—	×	×	○	無	○	×
r	650	Ar+H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	8000(ppm)	1000(ppm)	2.5	×	×	○	無	○	×
s	700	Ar+H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	8000(ppm)	1000(ppm)	2.5	○	○	○	無	○	○
t	800	Ar+H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	8000(ppm)	1000(ppm)	2.5	○	○	○	無	○	○
u	850	Ar+H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	8000(ppm)	1000(ppm)	2.5	○	○	×	有	×	×
v	従来	O <sub>2</sub>	100(%)	—	2.4	○	○	×	有	×	×
w	700	Ar+H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	300(ppm)	1000(ppm)	2.5	×	×	○	有	○	×
x	700	Ar+H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	2(%)	1000(ppm)	2.5	○	○	×	有	×	×

【0040】表2のk、lから純アルゴンに対する酸素の割合を4000ppmとした場合、700℃及び800℃は表面硬度も上昇し、表面荒れも小さく、着色もせず良好な結果となった。また表3のs、tからアルゴンに対する水素の割合を1000ppmとし、酸素の割合を8000ppmとした場合、700℃及び800℃処理は表面硬度が上昇し、表面荒れも小さく、着色もせず良好な結果となった。

【0041】また、ガス酸化処理のような従来の硬化処理では表面に厚い酸化層であるスケールを形成してしまうため、有効な硬化層を得るのに長時間かかるといった問題点を有した。図4に概念的に示したように、本発明の硬化処理方法によれば、酸素元素単独の固溶状態での拡散であるため、有効な固溶硬化層が迅速に得られる。本発明の硬化処理によれば、2.5時間程度で有効な硬化層を得ることができ、時間短縮も可能となった。

【0042】図5～8は、本発明の第一の実施例における700℃の温度で硬化層を形成したチタン硬化部材及び本発明の第一の実施例における650℃の温度で硬化層を形成したチタン硬化部材及び未処理のチタン部材及び比較例として示した第六の実施例における硬化層を形成したチタン硬化部材の二次イオン質量分析計による深さ方向の元素解析結果を重量濃度で示した結果である。

【0043】図5から分かるように、本発明の実施によるチタン硬化部材は表面から約20μmの深さに酸素を拡散し、表面の酸素濃度が減少して表面から10μmの深さの酸素濃度が0.5重量パーセントから5重量パーセントとなっている。従来技術の実施によるチタン硬化部材は図8から分かるように、本発明と同様に表面から約20μmの深さに酸素を拡散しているものの、表面の酸素濃度が上昇していて、表面から10μmの深さ範囲で酸素濃度が5重量パーセント以上となっている。

【0044】また図6から分かるように、650℃の温度で処理を行ったチタン硬化部材は、表面の酸素濃度が減少しているものの、酸素の拡散深さは図5、8と比較して浅く、約10μmでの酸素濃度が0.5重量パーセ

ント以下となっている。表1、2、3の結果で、650℃処理品の耐傷性及び硬度が不合格なのは、上記の酸素濃度が低下していることに影響しているからである。

【0045】上記で酸素濃度0.5重量パーセントが必要であるのは下記の理由による。すなわち、チタン硬化部材に関して詳細な検討を行った結果、表面硬度の上昇は約10μmの深さでの酸素濃度と相関していることが見い出された。すなわち、図9に示したように、ビッカース硬度は酸素濃度の上昇と共に上昇する。耐傷性が強いと判断される深さ10μmで硬度500以上を付与するためには、約0.5重量パーセント以上の酸素を含有していることが必要であることが分かった。

【0046】図10は処理する前及び本発明の第一の実施例によるチタン硬化部材及び比較例である第六の実施例によるチタン硬化部材を入射角0.5°で薄膜X線回折による解析を行った結果である。この結果から分かるように、第六の実施例によるチタン硬化部材は処理前のチタン部材とは明らかに異なるピークが認められ、これは着色化合物である酸化チタンである。一方、本発明のチタン硬化部材のピークはいずれもチタン部材と比較してほぼ同様の位置にピークが認められていて、やや低角度側にシフトしている。これは、チタン部材に酸素が固溶した状態にあり、格子が歪んでいることによって生じているためである。そのほかのピークが認められないことから、化合物は形成されていないことが明らかである。

【0047】よって表面荒れを大きくしないこと及び着色化を起こさないことにおいて重要なことは、表面に着色化合物を形成しないことであり、そのためには本発明の硬化処理方法が必要である。すなわち、研磨等の加工により発生した加工歪み層を結晶化させる不活性ガス雰囲気中での昇温加熱工程と第二硬化処理工程と冷却工程が有効に作用する。また、表1、2、3で説明したように、導入した微量の酸素成分の濃度も重要となってくる。

【0048】第一、二、三、四、五、六の実施例のチタ



ン裝飾部材としてJIS二種或いは三種相当の純チタン部材を例にとって説明を行ったが、JIS一種純チタン部材にも適用可能である。また、JIS規格のチタン合金60種、60E種にも適用可能である。第一、二、三、四、五、六の実施例の処理面については研磨した鏡面及びヘアライン面について説明したが、特に限定せず、研磨面、ホーニング処理を行ったホーニング面、ショットピーニング面等の表面のいずれも適用可能である。

【0049】本発明の実施例において、第一、二、三の実施例では板状のチタン硬化部材、第四、五の実施例では時計ケース、時計バンドを用いて説明を行ったが、これらの部材に限らず、チタン製のベゼル、ピアス、イヤリング、指輪、めがねのフレーム等の裝飾用品に適用可能なものすべてを意味しており、ゴルフクラブのヘッド及びシャフト、自転車のフレーム等、チタン部材を応用した製品であれば全てに適用可能である。

【0050】本発明の第一、二、三、四、五の実施例においては、昇温加熱工程、第二硬化処理工程、冷却工程時において、アルゴン、ヘリウムといった不活性ガス雰囲気中として説明を行ったが、この工程間に上述したような酸化性ガスが導入されると表面に化合物を形成し、表面が荒れたり、変色したりするため、これらのガスが影響を及ぼさない雰囲気であれば良く、高真空雰囲気であっても良い。

【0051】本発明の第一、二、三、四、五の実施例において、第一硬化処理工程の時間はいずれも2.5時間で説明を行ったが、特に限定する必要性はない。表面に化合物を形成しないことと必要硬度及び耐傷性を満たすように時間、温度条件を設定することである。長時間の処理及び処理温度の上昇は化合物形成に影響してくるため、多くとも10時間以内の処理であれば任意の時間でよい。処理温度も表面荒れの問題からなるべく低温度で処理することが好ましいが、700℃～800℃の処理温度であれば任意の温度でよい。

【0052】本発明の第一、四及び第二の実施例において第一硬化処理工程の水蒸気濃度及び酸素濃度は水蒸気濃度が約8000ppmで酸素濃度が約4000ppmとして説明を行ったが、この濃度に特に限定する必要性はなく水蒸気であれば、300ppm～30000ppmの範囲内であれば良く、酸素であれば300～15000ppmの範囲内であれば任意の濃度に適用可能である。重要なことは、あまりに過剰にこれらのガスを供給すると、表面が酸化物で変色してしまい、少なすぎると硬度が不足するため、その間の濃度に調節されたものであれば任意の濃度に適用可能である。

【0053】本発明の第一、二、三、四、五の実施例において、すべての工程の処理圧力を0.1torrとして、説明を行ったが、特に限定する必要性がなく、0.001～10torrの任意の圧力において適用可能で

ある。重要なことは、処理濃度と同様に、圧力が低すぎると拡散元素の絶対量が不足し、圧力を高くしすぎると表面に化合物を形成するためその範囲内に設定することである。

【0054】また本発明の第一、二、三、四、五の実施例において、第二硬化処理工程の時間として0.5時間として説明を行ったが、特に限定する必要性はなく、冷却工程に入る前の雰囲気が一不活性となっていれば任意の時間で良い。

【0055】

【発明の効果】チタン部材の表面から任意の深さの硬化層を有するチタン硬化部材であって、前記硬化層は表面から深さ10μmに0.5～5重量パーセントの酸素を含有していることを特徴としたチタン硬化部材とすることにより、耐傷性に強い表面層を形成するのに必要とされる表面硬度が付与され、更には外観品質の劣化がない、すなわち表面荒れが小さくすることが可能となった。

【0056】また、チタン部材をアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で加熱する昇温加熱工程と、前記不活性ガスと水蒸気または不活性ガスと酸素または不活性ガスと酸素と水素の混合ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第一硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で700～800℃の処理温度に加熱する第二硬化処理工程と、前記不活性ガス雰囲気中で冷却する冷却工程とからなるチタン硬化部材の硬化処理方法とすることで酸化物形成による変色のない硬化層を迅速に得ることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施形態における硬化層を形成した後のチタン硬化部材を示す立体図である。

【図2】図2は本発明の実施形態におけるチタン硬化部材に対して硬化層を形成するための処理装置を示す模式図である。

【図3】図3は本発明の実施形態におけるチタン硬化部材に対して硬化層を形成するための処理工程を示す模式図である。

【図4】図4は従来のガス酸化処理と本発明の硬化処理方法による時間短縮を概念的に表した図である。

【図5】図5は本発明の実施形態(700℃)におけるチタン硬化部材に対して硬化層を形成した後の二次イオン質量分析計による深さ方向の元素解析結果を重量濃度で換算した結果である。

【図6】図6はチタン硬化部材に対して650℃の温度により硬化層を形成した後の二次イオン質量分析計による深さ方向の元素解析結果を重量濃度で換算した結果である。

【図7】図7は処理する前のJIS二種チタン部材の二次イオン質量分析計による深さ方向の元素解析結果を重量濃度で換算した結果である。

【図8】図8は比較例とした第六の実施例によって表面に化合物を形成したチタン硬化部材の二次イオン質量分析計による深さ方向の元素解析結果を重量濃度で換算した結果である。

【図9】図9は深さ10 $\mu$ mの酸素の重量濃度に対する表面硬度の測定結果である。

【図10】図10は処理する前及び本発明のチタン硬化部材及び従来技術のチタン硬化部材の入射角0.5°で薄膜X線回折による解析を行った結果である。

【符号の説明】

2 チタン硬化部材

4 試料台

6 処理槽

8 ガス導入口

\* 10 ガス排気口

12 加熱手段

14 加熱電源

16 真空排気装置

18 試料取り出し口

20 硬化層

22 結晶粒界

24 表面の結晶粒

26 表面の結晶粒の大きさ

10 28 真空排気工程

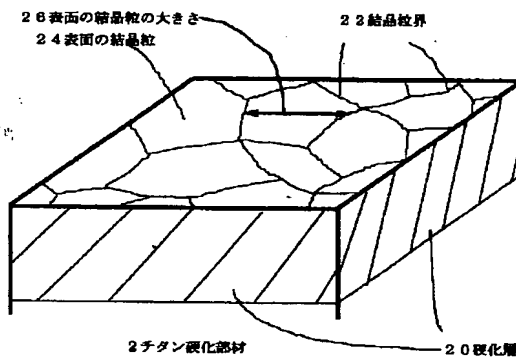
30 昇温加熱工程

32 第一硬化処理工程

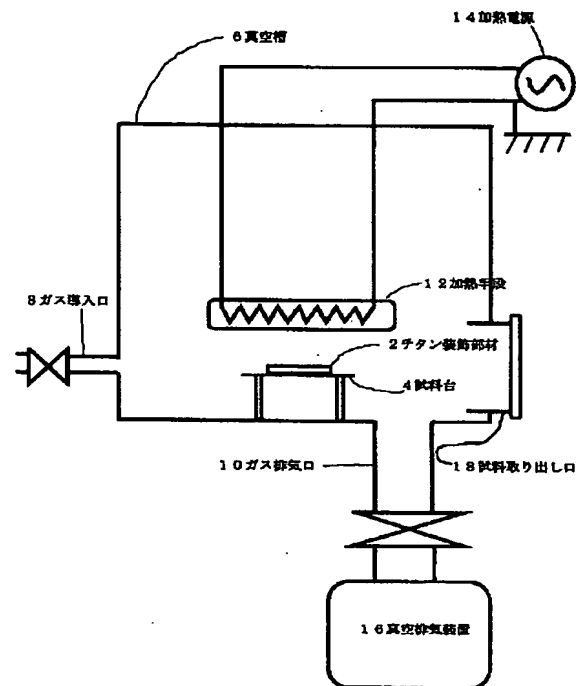
34 第二硬化処理工程

\* 36 冷却工程

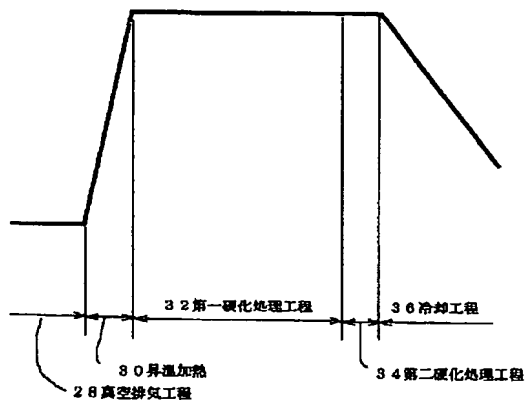
【図1】



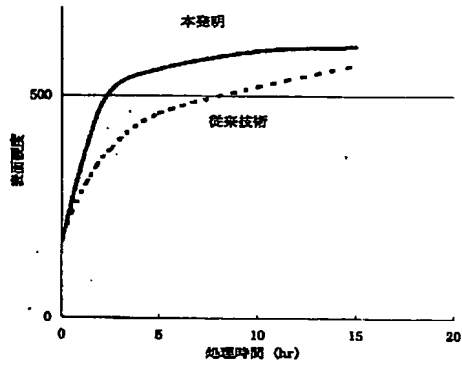
【図2】



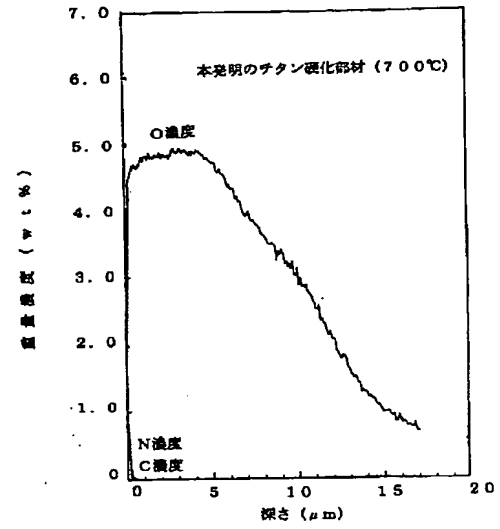
【図3】



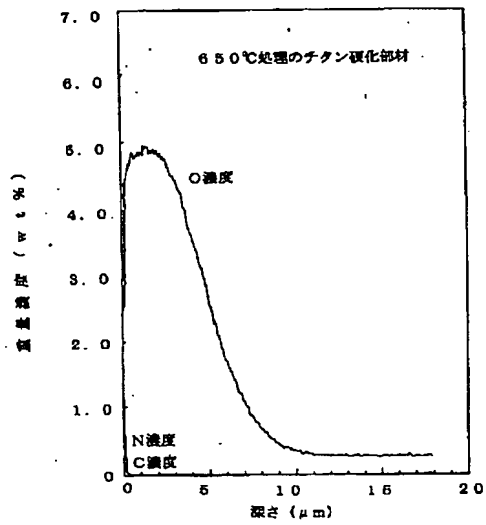
【図4】



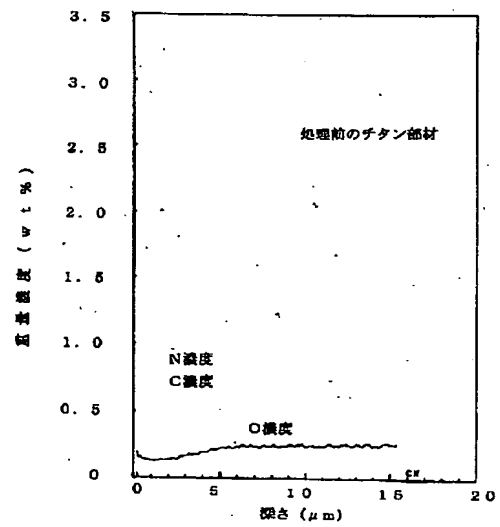
【図5】



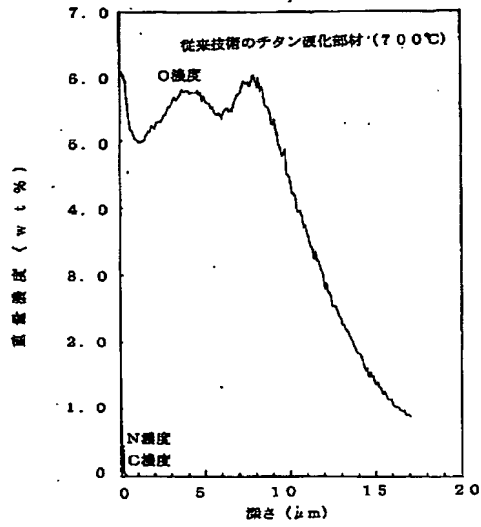
【図6】



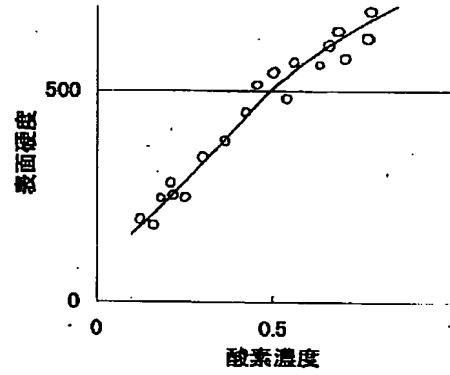
【図7】



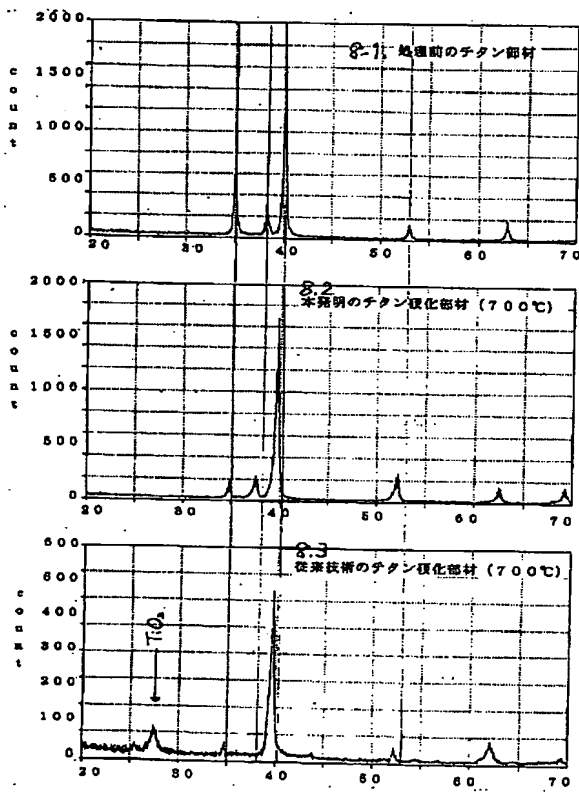
【図8】



【図9】



【図10】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成17年8月18日(2005.8.18)

【公開番号】特開平11-29847

【公開日】平成11年2月2日(1999.2.2)

【出願番号】特願平9-185305

【国際特許分類第7版】

C 2 3 C 8/16

【F I】

C 2 3 C 8/16

【手続補正書】

【提出日】平成17年2月8日(2005.2.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

チタン部材の表面から任意の深さの硬化層を有するチタン硬化部材であって、前記硬化層は化合物を形成しないで酸素を固溶状態で含有していることを特徴とするチタン硬化部材。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

前記硬化層は表面から深さ10 $\mu$ mに0.5～5重量パーセントの酸素を含有していることを特徴とする請求項1に記載のチタン硬化部材。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

前記硬化層は表面から深さ10 $\mu$ mに0.5～5重量パーセントの酸素を含有し、表面粗さRmaxが1000nm以下の表面であることを特徴とする請求項1に記載のチタン硬化部材。